

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-305736

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

C03B 8/04

C03B 20/00

C07F 7/18

(21)Application number : 05-100808

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1993

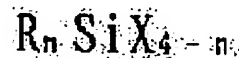
(72)Inventor : OTSUKA HISATOSHI  
TAKITA MASATOSHI  
FUJINOKI AKIRA

## (54) PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS MEMBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a producing method of synthetic quartz glass member capable of optionally controlling OH group content and hydrogen molecule content and to obtain a synthetic quartz glass member excellent in ultraviolet resistance.

**CONSTITUTION:** In the producing method of quartz glass member by flame hydrolyzing a silane compound expressed by the chemical formula (where in  $R_n$  is a same or mutually different kinds of aliphatic univalent hydrocarbon groups, X is hydrolyzable group, (n) is 0-4) with oxyhydrogen flame, depositing the formed silica fine particle on a rotating heat resistant base body and fusing to vitrify, the gaseous mixture of the silane compound, particularly alkoxysilane compound with gaseous oxygen is supplied from the center nozzle of an oxyhydrogen flame burner having multi-tube structure and, in this time, the ratio of actual flow rate to theoretical flow rate of gaseous oxygen required for the silane compound and gaseous hydrogen is varied.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3007510

[Date of registration] 26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-305736

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/04				
20/00				
C 0 7 F 7/18	A	8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-100808

(22)出願日 平成5年(1993)4月27日

(71)出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)出願人 000190138  
信越石英株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72)発明者 大塚 久利  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成石英ガラス部材の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はOH基含有量と水素分子含有量を任意に制御することができ、したがって耐紫外線特性のすぐれた合成石英ガラス部材を得ることができる合成石英ガラス部材の製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による合成石英ガラス部材の製造方法は、化学式 $R_nSiX_{4-n}$ 、(ここにRは同一または異種の脂肪族1価炭化水素基、Xは加水分解性基、nは0~4)で示されるシラン化合物を酸水素火炎により火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転している耐熱性基体上に堆積し、熔融ガラス化する石英ガラス部材の製造方法において、多重管構造の酸水素火炎バーナーの中心ノズルからシラン化合物、特にアルコキシシラン化合物と酸素ガスとの混合ガスを供給し、このときにシラン化合物と水素ガスが必要とされる酸素ガス理論量に対する酸素ガス実流量の比率を変化させることを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式 $R_nSiX_{4-n}$ 、（ここにRは同一または異種の脂肪族1価炭化水素基、Xは加水分解性基、nは0～4）で示されるシラン化合物を酸水素火炎により火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転している耐熱性基体上に堆積し、熔融ガラス化する石英ガラス部材の製造方法において、火炎を形成させる多重管構造のバーナーの中心ノズルにシラン化合物と酸素ガスとの混合ガスを供給し、このときにシラン化合物と水素ガスが必要とされる酸素ガス理論量に対する酸素ガス実流量の比率を変化させることを特徴とする合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項2】シラン化合物がアルコキシシラン化合物式 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ （ここに $R^1$ 、 $R^2$ は同種または異種の脂肪族1価炭化水素基、nは0～4）で示されるものである請求項1に記載した合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項3】バーナーに供給されるアルコキシシラン化合物と水素ガスが必要とする酸素理論量に対する酸素ガス実流量の比率が0.5～1.0の範囲とされる請求項1に記載した合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項4】合成石英ガラス部材中の水素分子含有量が $1 \times 10^{27}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上、 $1 \times 10^{28}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲である請求項1に記載した合成石英ガラス部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法、特にエキシマレーザーなどの耐紫外線特性のすぐれた合成石英ガラス部材の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合成石英ガラスの製造方法としては揮発性けい素化合物、例えば四塩化けい素、シラン、テトラメトキシシランなどを燃焼させるか、火炎中で気相加水分解させて微細な二酸化けい素粉末を生成させ、この微粉末を原料自体の燃焼熱もしくは同時に供給する水素ガス、メタン、一酸化炭素などの可燃性ガスの燃焼熱によって半融状態のSiO<sub>2</sub>焼結体として基体上に堆積、生長させ、さらに電気炉で透明ガラス化するか、生成したSiO<sub>2</sub>を石英ガラス基体上に吹きつけ同時に高温の燃焼熱で熔融ガラス化する方法が公知とされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この直接火炎法によって得られた合成石英ガラス部材はこれをエキシマレーザーなどの紫外線を光源とした、例えばレンズ用素材として使用すると、その光学的特性としての透過率、屈折率、蛍光などがバラツキをもつものになるといふ不利があるが、これについては合成石英ガラス中の化学的特性、特にOH基含有量、塩素含有量、水素分子含有量などによって、耐紫外線特性が決まってしまうと

とが近年の学会発表、文献などで知られている。

【0004】しかして、この光学的特性を決定する因子としてのOH基含有量、水素分子含有量、塩素含有量などは合成石英ガラスを製造するための原料の種類、製造方法によって決まってしまうことが知られているが、そのときの製造因子を特定すること、および光学的特性を決める因子を制御することは非常に困難である。また、これについては例えば石英ガラスの耐エキシマレーザー性、特に蛍光に関して、合成石英ガラス部材を製造する際の酸水素火炎の酸素と水素との比を化学量論比より過剰にするという方法も提案されている（特開平4-21540号公報参照）が、これはそのときの耐レーザー性に対する石英ガラスの物性因子の特定が明確でなく、またこれには可燃性シラン化合物原料を使用した場合の適性化も示されていない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これはシラン化合物を酸水素火炎により火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転している耐熱性基体上に堆積し、熔融ガラス化する石英ガラス部材の製造方法において、火炎を形成させる多重管構造のバーナーの中心ノズルにシラン化合物と酸素ガスとの混合ガスを供給し、このときのシラン化合物と水素ガスが必要とされる酸素ガス理論量に対する酸素ガス実流量の比率を変化させることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らはエキシマレーザーなどの耐紫外線特性のすぐれた合成石英ガラス部材の製造方法を開発すべく種々検討した結果、これについてはシラン化合物の酸水素火炎による火炎加水分解で生成したシリカ微粒子を耐熱性担体上に堆積し、熔融ガラス化する石英ガラス部材の製造方法において、このシラン化合物を特に可燃性であり、塩素を含有しないアルコキシシラン化合物とし、この火炎加水分解時におけるアルコキシシランと水素ガスが必要とする酸素ガス理論量に対する実際に使用する酸素ガス実流量の比率を変化させると、得られる合成石英ガラス中のOH基含有量と水素分子含有量との間に負の相関を持たせることができることを見出し、これによって水素分子含有量を調節することにより合成石英ガラス部材を製造すれば耐紫外線特性のすぐれた合成石英ガラス部材の得られることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

## 【0007】

【作用】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これは前記したようにシラン化合物を酸水素火炎で火炎加水分解させ、生成したシリカ微粒子を耐熱性担体上に堆積し、熔融ガラス化して合成石英ガラスとする公知の方法において、この多重管バーナーの中心ノズルにシラン化合物、特にアルコキシシランと酸素ガスとの混合ガスを供給し、このときのアルコキシシラ

ンと水素ガスが必要とする酸素理論量に対する酸素ガス実流量の比率を変化させることを特徴とするものであるが、これによればシラン化合物が特にアルコキシシランなので得られる合成石英ガラス部材は塩素を含まないものとなるし、この比率を変化させれば得られる合成石英ガラス部材のOH基含有量、水素分子含有量が調節されるので、これを耐紫外線特性のすぐれたものとして行うことができるという有利性が与えられる。

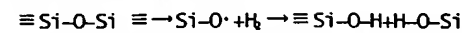
【0008】本発明による合成石英ガラス部材の製造方法は化学式 $R_nSiX_{4-n}$ 、（ここにR、は同一または異種の脂肪族1価炭化水素基、Xは加水分解性基、nは0～4）で示されるシラン化合物の酸水素火炎中での火炎加水分解において、このシラン化合物として特にアルコキシシラン化合物を用いるのが好ましい。このアルコキシシランは例えば化学式 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 、（式中の $R^1$ 、 $R^2$ は同種または異種の脂肪族1価炭化水素基、nは0～4の整数）で示されるテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどとされるが、このものは可燃性で燃焼熱が高いので水素ガスなどの可燃性ガスの原単位および生産性が向上するし、四塩化けい素のように塩素を含まないものになるという有利性が与えられる。

【0009】そして、このアルコキシシランは多重管構造の酸水素火炎バーナーの中心ノズルに酸素ガスとの混合ガスとして供給され、この火炎加水分解でシリカ微粒子を供給するのであるが、本発明ではこのアルコキシシランとこの酸水素火炎バーナーに供給される水素ガスが必要とされる酸素理論量に対してここに供給される酸素ガス実流量の比率が変化させられる。これはアルコキシシランをバーナーの中心ノズルに導入して酸水素火炎中で火炎加水分解させてシリカ微粒子を生成させる際に、可燃性であるアルコキシシランとこのバーナーに供給されている水素ガスが必要とする理論酸素量に対するここに供給される酸素ガス実流量の比率（以下これを酸素量論比と略記する）を変化させると、得られる合成石英ガラスの光学的特性を決定する因子としてのOH基含有量、水素分子含有量との間に負の相関関係の有ることが見出されたことによるものである。

【0010】すなわち、本発明者らはアルコキシシランを原料とする酸水素火炎によるシリカ微粉末の生成、これによる合成石英ガラスの製造時における酸素量論比を種々変化させて得られる合成石英ガラスのOH基含有量の変化をしらべたところ、この酸素量論比とOH基含有量との間には図1に示したとおりの結果が得られること、またここに得られた合成石英ガラス中のOH基含有量と水素分子含有量との関係をしらべたところ、図2に示したようにこれらの間には負の関係のあることを見出した。

【0011】これはこの酸素量論比を変化させると $SiO_2$ 微粒子の堆積、熔融面の熔融温度、および径方向での

温度分布が変化するために、例えば熔融面の温度が2,000℃と高温の場合には



となって合成石英ガラス中のOH基量が高くなるし、このとき酸素量論比を高くすればアルコキシシランと水素ガスの燃焼効率が上がって熔融温度を高くすることができるし、OH基含有量を高くして水素含有量を低くすることができ、逆にこの酸素量論比を低く設定すると熔融温度が下がるのでOH基含有量を低くし水素分子含有量を高くすることができる。

【0012】したがって、この合成石英ガラスの製造時においては、この酸素量論比は0.5～1.0の範囲で変化させることがよく、これによれば得られる合成石英ガラス中のOH基含有量を500ppm～1,200ppmの範囲に、また水素分子含有量を $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>～ $1 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>の範囲に任意に調整することができるので、これを耐紫外線特性がすぐれたOH基含有量500～850ppm、水素分子含有量 $4 \times 10^{17}$ ～ $1 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>の範囲に調節することが容易になるという有利性が与えられる。

【0013】なお、本発明による合成石英ガラス部材の製造法自体は公知の方法で行なわれるが、これは例えば図3に示した方法で行えばよい。図3は本発明による合成石英ガラス部材製造装置の縦断面図を示したものであるが、これは5重管からなる酸水素火炎バーナー1に酸素ガス2と水素ガス3を供給して酸水素火炎を形成し、このバーナーの中心ノズルに蒸発器6中に収納したアルコキシシラン7と酸素ガス8および窒素ガス9を供給して酸水素火炎10中で火炎加水分解させ、生成したシリカ微粒子を回転している耐熱体基体11上に堆積すると同時に熔融ガラス化させて合成石英ガラス12とするものであるが、この場合、酸素量論比が変化されて得られる石英ガラス中のOH基含有量と水素分子含有量が調節される。また、原料に他のシラン化合物、例えば四塩化けい素を使用した場合、 $H_2$ 分子濃度の制御は可能であるが、 $H_2$ 分子濃度 $1 \times 10^{17}$ ～ $5 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>とその制御範囲が狭いものとなるので、あまり好ましくない。

【0014】

【実施例】つぎに本発明の実施例を示すが、例中におけるOH基含有量および水素分子濃度の測定はつぎの方法により測定したものである。

【0015】（OH基含有量）赤外分光光度計（IR）により波長2.7μmでの吸収ピークから算出した。

（水素分子含有量）ラマン分光光度計を用いて行なったが、これは日本分光工業社製のラマン分光光度計・NR1,100を用いて、励起波長488nmのArレーザ光で出力700mW、浜松ホトニクス社製のホトマル・R943-02を使用するホストカウンティング法で行なった。なお、この水素分子含有量はこのときのラマン散乱スペクトルで800cm<sup>-1</sup>に観察される $SiO_2$ の散乱バンドと水素の4,135～40cm<sup>-1</sup>に観察される散乱バンドの面積強度比を濃度に

換算して求めた。また、換算定数は文献値  $4,135\text{cm}^{-1}/800\text{cm}^{-1} \times 1.22 \times 10^3$  (Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol.46, No.6, PP 987~991, June, 1987) を使用した。

#### 【0016】実施例、比較例

5重管構造の石英ガラス製酸水素火炎バーナーに酸素ガスと水素ガスを供給して酸水素火炎を形成させたのち、このバーナーの中心ノズルにメチルトリメトキシシランと酸素ガスとを供給してこのメチルトリメトキシシランを火炎加水分解させ、発生したシリカ微粒子を回転して\*10

\* いる石英ガラスターゲット上に堆積させると共に溶解させて直径 130mmφ×長さ 1,000mmの石英ガラスインゴットを作ったが、このときこのメチルトリメトキシシラン(原料)供給速度、水素量、酸素量、酸素量論比を表1に示した量としたところ、得られた石英ガラスインゴット中におけるOH基含有量および水素分子含有量については表1に示したとおりの結果が得られた。

#### 【0017】

##### 【表1】

	原料供給速度 (g/hr)	水素量 (Nm <sup>3</sup> /hr)	酸素量 (Nm <sup>3</sup> /hr)	酸素量論比	OH基含有量 (ppm)	水素分子含有量 (mole/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	2,500	40.0	22.7	1.0	1,150	$2.8 \times 10^{18}$
実施例 2	2,500	40.0	20.4	0.90	980	$4.0 \times 10^{18}$
実施例 3	2,500	40.0	18.1	0.80	850	$4.8 \times 10^{18}$
実施例 4	2,500	40.0	15.9	0.70	760	$5.5 \times 10^{18}$
実施例 5	2,500	40.0	13.6	0.60	630	$5.5 \times 10^{18}$
実施例 6	2,500	40.0	11.3	0.50	520	$7.9 \times 10^{18}$
比較例 1	2,500	40.0	9.0	0.40	連続一定成長が困難な為評価不可	
比較例 2	2,500	40.0	34.0	1.50	連続一定成長が困難な為評価不可	

#### 【0018】

【発明の効果】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これは前記したようにシラン化合物を酸水素火炎により火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転している耐熱性基体上に堆積し、熔融ガラス化する石英ガラス部材の製造方法において、火炎を形成させる多重管構造のバーナーの中心ノズルからアルコキシシラン化合物と酸素ガスとの混合ガスを供給し、このときにアルコキシシランと水素ガスが必要とされる酸素ガス理論量に対する酸素ガス実流量の比率(酸素量論比)を変化させることを特徴とするものであり、これによれば得られる合成石英ガラス中のOH基含有量と水素分子含有量を任意に調節することができるので、この合成石英ガラス部材を耐紫外線特性のすぐれたものとすることができるという有利性が与えられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により酸素量論比を変化させたときに得られた合成石英ガラスの酸素量論比とOH基含有量との関係グラフを示したものである。

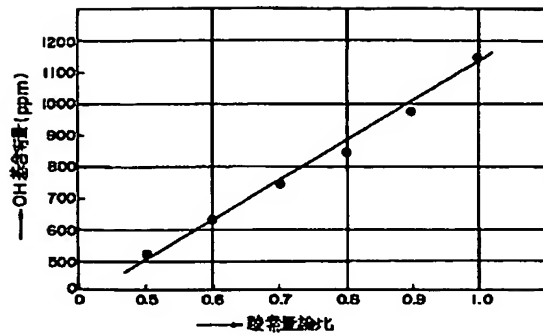
30 【図2】本発明により得られた合成石英ガラスのOH基含有量と水素分子含有量との相関関係図を示したものである。

【図3】本発明による合成石英ガラス製造装置の縦断面図を示したものである。

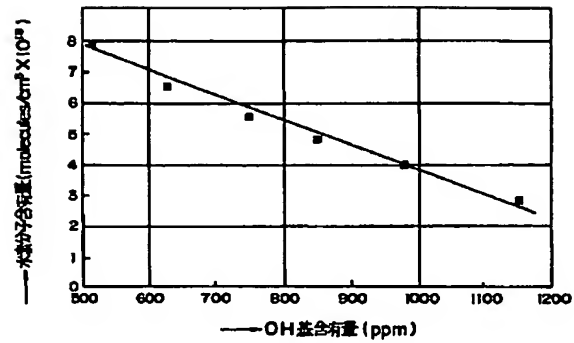
#### 【符号の説明】

1…酸水素火炎バーナー、 2, 3, 8…酸素ガス、  
4, 5…水素ガス、 6…蒸発器、7…アルコキシシラン、  
9…窒素ガス、10…酸水素火炎、  
11…耐熱性担体、12…合成石英ガラス。

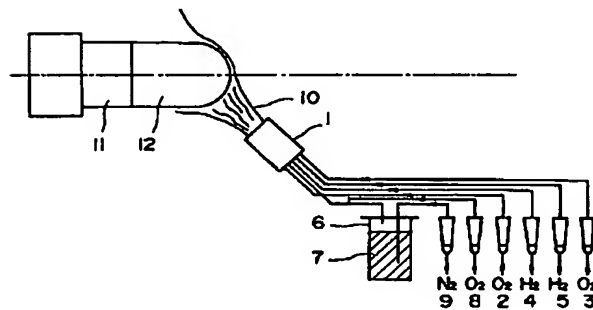
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 滝田 政俊  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 藤ノ木 朗  
福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地  
信越石英株式会社石英技術研究所内